

Мы предполагаем, что для реализации взаимодействий АТЦП **1** с тиолами большое значение имеют параметры растворителя, в частности его основность и нуклеофильность. Например, при проведении данного взаимодействия в среде диоксана вместо ожидаемых производных пиридина **2** были выделены 2-(5-амино-4-циано-2-арилфуран-3(2Н)-илиден)малононитрилы. Таким образом, взаимодействие АТЦП с тиолами селективно реализуется через стадию образования пиридинового цикла, либо дигидрофуранового, в зависимости от типа используемого растворителя.

Таким образом реализовано взаимодействие АТЦП **1** с алифатическими тиолами, при котором выделены 2-амино-4-ароил-6-(алкилтио)пиридин-3,5-дикарбонитрилы **2** с выходами 57-72 %. Все синтезированные соединения представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях. Структуры полученных соединений были предложены на основании данных ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии.

Синтезированные соединения **2** могут найти применение в органической химии в качестве удобных прекурсоров для синтеза различных конденсированных производных пиридина.

1. Карпов С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды III. Реакции гетероциклизации под действием галогенводородов / С.В. Карпов; Я.С. Каюков; И.Н. Бардасов; О.В. Каюкова; К.В. Липин; О.Е. Насакин // Журн. Орг. Хим. - 2011. – Т. 47. - №10. – С. 1467-1472.

2. Карпов С.В. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд хим. наук. – Казань, 2012. - 18 с.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ЦИАНО-3-АРИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Шевурдов В.П., Насакин О.Е., Андреев А.Ю., Давыдова В.В.

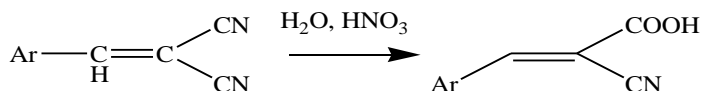
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Замещенные 2-цианоакрилаты (2-ЦА) используются для получения цианоакрилатных клеев, которые обладают рекордными характеристиками среди всех органических соединений (адгезия, прочностные характеристики, моментальное «холодное отверждение»), с 1958 г. прочно завоевали рынки передовых технологий в различных областях промышленности США, Западной Европе и России. Эти клеи с рекордными характеристиками (мгновенное отверждение, не рвутся по месту

склейки, компаунды в авиации, космонавтике, металлургии, строительстве и др.) В быту всем известны фотоотверждающиеся пломбы для зубов, клеи мгновенного действия «Суперклей», «Циакрин», «Супермомент», «Цианонан», «Склей и сила», «Монолит», «Слон» и др.

Возрастающее применение этих материалов и зависимых от них областей промышленности в мире сдерживает высокая стоимость производства 2-ЦА. Такая цена связана с чрезвычайной сложностью и сверхтоксичностью производства 2-ЦА, где многостадийность сочетается с применением цианида натрия (одного из сильнейших ядов, входит в список чрезвычайно токсичных соединений, I класс опасности). Мы предлагаем принципиально новый подход к 2-ЦА с использованием сырья с нулевой стоимостью, в котором уже есть цианогруппы – это химические отравляющие соединения, в частности ирритант CS. При этом одновременно решаются две важнейшие для России задачи – уничтожение ОВ и синтез ценнейших на сегодняшний день 2-ЦА.

Мы открыли новую реакцию гидролиза для 2-арилиденмалонитрилов: под действием разбавленной азотной кислоты при нагревании они с количественным выходом превращаются в 2-циано-3-арилакриловые кислоты.



Ar = C₆H₅ (а); 2-ClC₆H₄ (б); 3-ClC₆H₄ (в).

Реакция удобна тем, что не используются органические растворители и легко контролировать ход протекания реакций. В результате экспериментальной работы установлено оптимальное соотношение азотная кислота – вода, время протекания процесса, а также найден катализатор. Разработанный нами способ получения 2-циано-3-арилакриловых кислот безотходный, т.к. выходы количественные, азотная кислота регенерируется и многократно используется.

Известные методы синтеза 2-циано-3-арилакриловых кислот характеризуется сравнительно низкими выходами (44-80%), большим количеством стоков, использованием органических растворителей, кислот, оснований, регенерировать которые невозможно.

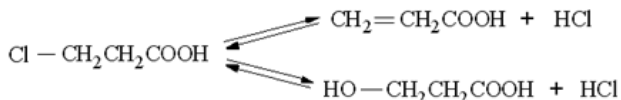
В качестве преимуществ нашего способа получения 2-циано-3-арилакриловых кислот можно выделить следующие: отсутствие вредных отходов, выбросов в атмосферу; исключение из технологических процессов органических растворителей; простота и технологичность

процессов, возможность быстрого внедрения в производство; широкий спектр практического применения 2-циано-3-акрилатовых кислот и веществ на их основе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОНОХЛОРПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Цирульникова Н.В., Подмарева О.Н., Дерновая Е.С., Лосева Е.А.
НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ
107076, г. Москва, Богородский вал, д. 3

Монохлорпропионовая кислота (МХП) наряду с монохлоруксусной кислотой широко используется в реакциях нуклеофильного замещения для синтеза различных органических соединений, в том числе полиаминполипропионовых кислот. Подобные реакции осуществляются в сильнощелочной среде (рН 9-10) при повышенных температурах в условиях, инициирующих процессы гидролиза МХП до 3-оксипропионовой кислоты и элиминирования до акриловой кислоты:



Изучено направление протекания побочных превращений МХП.

Содержание хлорид-ионов, выделяющихся в результате двух побочных реакций, определялось argentометрически. Альтернативный метод меркурометрии оказался неприемлем в связи с получением завышенных результатов, связанных, вероятно, с комплексообразованием ртути с 3-оксипропионовой кислотой.

С целью выделения процесса элиминирования МХП из суммы побочных реакций разработана методика определения акриловой кислоты с использованием бромид-броматной смеси.

Процессы превращения МХП исследованы в условиях холостого опыта. Установлено, что в щелочной среде МХП подвергается преимущественно элиминированию: при температуре, соответствующей условиям проведения реакции карбоксиалкилирования (60-70°C) при рН>8, степень элиминирования МХП достигает 50% через 1 час, в то время как при рН=7 в аналогичных условиях элиминирует всего 5% МХП.

Полученные результаты представляют не только научный, но и практический интерес, внося определенный вклад в синтетическую ор-